

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-058031

(43)Date of publication of application : 03.04.1984

(51)Int.Cl.

C08G 77/12  
C08G 77/06  
// C08G 77/14

(21)Application number : 57-167516

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 28.09.1982

(72)Inventor : TAKEDA SHIRO

## (54) SILICONE RESIN AND MANUFACTURE OF THE SAME

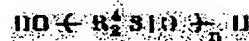
### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a silicone resin capable of giving films composed chiefly of close and purer SiO<sub>x</sub> after its heat decomposition, constituted by the main skeleton expressed by formula -(H<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub>.

CONSTITUTION: The objective silicone resin can be obtained by reaction of a chlorinated silane of formula III (b is 1W3) with a polymer of formula II (R<sub>4</sub> is H or OH) formed by polycondensation between water and a bifunctional silane of formula I (R<sub>3</sub> is monovalent chain hydrocarbon; X is halogen; a is 0, 1, or 2). This silicone is represented by formula IV [R<sub>1</sub> are either all H or made up of more than half of H and the rest of -OSiH<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OSiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, or -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> is -SiH<sub>3</sub>, -SiH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, or -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; n is 2W200].



I



II



III



IV

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—58031

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 77/12  
77/06  
// C 08 G 77/14

識別記号

庁内整理番号  
7016—4 J  
7016—4 J  
7016—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)4月3日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑤ シリコン樹脂及びその製造方法

川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

② 特 願 昭57—167516

⑦ 出 願 人 富士通株式会社

③ 出 願 昭57(1982)9月28日

川崎市中原区上小田中1015番地

⑧ 発 明 者 武田志郎

⑨ 代 理 人 弁理士 青木朗 外 3 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン樹脂及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 一般式： $R^1_2O \leftarrow R^1_2SiO \leftarrow_n R^2$  (式中、 $R^1$  は、全部がHであるか、又は、少なくとも半数がHでありかつ、残りが $-OSiH_3$ 、 $-OSiH_2OH$ 、 $-OSiH(OH)_2$ 、若しくは $-OSi(OH)_3$ であり； $R^2$  は、 $-SiH_3$ 、 $-SiH_2OH$ 、 $-SiH(OH)_2$ 、若しくは $-Si(OH)_3$ であり；nは、2～200の自然数である。) で表わされるシリコン樹脂。

2. 一般式： $H_2Si(OR^3)_{(2-a)}X_a$  (式中、 $R^3$  は一価の鎖状炭化水素基であり、Xはハロゲン元素であり、aは0, 1, 若しくは2を表わす。) で表わされる二官能シラン化合物と水の縮重合により一般式： $HO \leftarrow R^4_2SiO \leftarrow_n H$  (式中、 $R^4$  はH若しくはOHである。) で表わされる重合体を得、それに一般式： $(OH)_3Si-bH_bSiCl_c$  (式中、bは1, 2若しくは3を表わす。) で表わされる塩素化シラン化合物を反応せしめて一般式：

$R^2O \leftarrow R^1_2SiO \leftarrow_n R^2$  (式中、 $R^1$  は、全部がHであるか、又は、少なくとも半数がHでありかつ、残りが $-OSiH_3$ 、 $-OSiH_2OH$ 、 $-OSiH(OH)_2$ 、若しくは $-OSi(OH)_3$ であり； $R^2$  は、 $-SiH_3$ 、 $-SiH_2OH$ 、 $-SiH(OH)_2$ 、若しくは $-Si(OH)_3$ であり；nは、2～200の自然数である。) で表わされるシリコン樹脂を製造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 発明の技術分野

本発明はシリコン樹脂、より詳しくは熱分解して $SiO_x$ を主成分とする皮膜を与えるシリコン樹脂、及びその製造方法に係る。

## (2) 従来技術と問題点

従来、 $SiO_x$  塗膜の形成方法は数多く知られているが、大きくはシランモノマーの気相成長による方法と、シロキサンプレポリマー塗膜の熱分解による方法に分けることができる。本発明は後者の方法に関連し、後者の方法の代表的なものは、ポリメチルシロキサン、例えば、 $(CH_3SiO_{1.5})_n$

の熱分解や、ポリジアルコキシシロキサン、例えば、 $[(O_2H_3O)_2SiO]_n$  の熱分解であるが、これらのプレポリマー中には熱分解される有機基が多量に存在するので得られる酸化珪素皮膜は緻密さに欠け、又、分解時の産物が膜中に残るので塗布の膜厚を  $0.3 \sim 0.5 \mu m$  以上に厚くするとクラックが入るなどの欠点がある。

ポリメチルシロキサンの熱分解の場合、モノメチルでは  $700^\circ C$  以上に加熱しても  $Si-O$  結合が完全には分解されず、 $SiO_x$  膜中に残り、ジメチルでは残膜率が小さいという欠点もある。

### (3) 発明の目的

そこで、本発明は、以上の如き従来技術の現状に鑑み、熱分解後に緻密かつより純粋な  $SiO_x$  膜を与えうるシリコンプレポリマー及びその製造方法を提供することを目的とする。

### (4) 発明の構成

そして、上記目的を達成するために、本発明は、一般式： $R^2O-(R^1_2SiO)_n-R^2$  [式中、 $R^1$  は、全部がHであるか、又は、少なくとも半数がHで

まで、多くても半分より少なくする。

従来  $-(H_2SiO_2)_n$  がつくられなかった理由は、 $H-Si$  結合が重合時には極めて不安定であること、及び適当な出発原料が見当らなかったことによると思われる。しかし、検討の結果、既存の出発原料を用いかつ十分に注意深く取り扱いることによって、 $H-Si$  結合を十分に安定にすることができるとが見い出された。

それによって第二の形態の発明として、一般式： $H_2Si(OR^1)_{(2-a)}X_b$  [式中、 $R^1$  は一価の鎖状炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン元素であり、 $a$  は0, 1, 若しくは2を表わす。] で表わされる二官能シラン化合物と水の縮重合により一般式： $HO-(R^1_2SiO)_nH$  [式中、 $R^1$  はH若しくはOHである。] で表わされる重合体を得、それに一般式： $(OH)_3-bH_bSiCl_c$  [式中、 $b$  は1, 2若しくは3を表わす。] で表わされる塩素化シラン化合物を反応せしめて一般式： $R^2O-(R^1_2SiO)_n-R^2$  式中、 $R^1$  は、全部がHであるか、又は、少なくとも半数がHでありかつ、残りが  $-OSiH_3$  ,

ありかつ、残りが  $-OSiH_3$  ,  $-OSiH_2CH_3$  ,  $-OSiH(CH_3)_2$  , 若しくは  $-OSi(CH_3)_3$  であり； $R^2$  は、 $-SiH_3$  ,  $-SiH_2OH$  ,  $-SiH(OH)_2$  , 若しくは  $-Si(CH_3)_3$  であり； $n$  は  $2 \sim 200$  の自然数である。] で表わされるシリコン樹脂を提供する。

本発明に依るシリコン樹脂の特徴は

$-(H_2SiO)_n$  を主骨格としている点にある。従って、塗布後の熱分解で飛散する主体は水素であり、熱分解が非常に容易であり、かつ  $SiO_x$  膜に残されるピンホールは微細で、高温の酸化雰囲気中では分解時にあるいは分解後に  $SiO$  の  $SiO_2$  化が進んでピンホールが埋められもする。得られる  $SiO_x$  ( $x$  は  $1 \sim 2$  の正数) 膜は歪が極めて少なく、かつピンホールも極く僅かかつ微細である。このような本発明に依るシリコン樹脂の優れた特徴は  $-(H_2SiO)_n$  主骨格の一部のHが  $-OSiH_y(OH)_3-y$  [式中、 $y$  は1, 2, 若しくは3である。] で置換されても失なわれない。置換割合は少ない程好ましく、普通には10%程度

$-OSiH_2OH$  ,  $-OSiH(OH)_2$  , 若しくは  $-OSi(CH_3)_3$  であり； $R^2$  は、 $-SiH_3$  ,  $-SiH_2OH$  ,  $-SiH(OH)_2$  , 若しくは  $-Si(CH_3)_3$  であり； $n$  は、 $2 \sim 200$  の自然数である。] で表わされるシリコン樹脂を製造する方法が提供される。

前半の縮重合反応は、水を僅かにしか溶解しない溶剤、例えばメチルイソブチルケトン(MIBK)やMIBKとベンゼンとの混合溶液などを用い、かつ約  $25 \sim 50^\circ C$  の温度で、ゆっくりと行なう。重合時のモノマー濃度は40wt%以下が良く、好ましくは  $8 \sim 20$  wt%程度である。濃度が高い程ゲル化し易くなり、他方濃度が低すぎても反応時間が長くなり、溶剤使用量に比べて収量が低下するからである。重合温度が  $50^\circ C$  を越えるとゲル化し易くなり、 $25^\circ C$  未満では反応時間が長くなる。溶剤に水を添加する時の温度は  $30^\circ C$  以下が良く、好ましくは  $10^\circ C$  以下にする。更に、氷点下の温度にした溶剤に水を加えれば、加えられた水が直ちに凍るので、急激なシラノール化反応

が抑制される。但し、この場合には、重合温度への加温速度は速い方がよい。何故なら、シラノール化したモノマー  $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  は溶剤層から水層に移ろうとし、そのとき  $\text{H-Si}$  結合がシラノール化し、結果として三官能シランとなり、ゲル化し易くなると推測されたからである。

又、アルカリ金属、アルカリ土類金属、その他一般の金属、希塩酸以外の酸、例えば硫酸、フッ酸等が系内に含まれ、あるいは系と接触する状態におかれることは避けるべきである。そのため、反応容器はガラス製、好ましくは石英製を用い、少なくとも液接触部は全て十分に洗浄する。更に、シロキサン重合のために一般に用いられる酸、アルカリ又は塩などの触媒の使用は極力避ける。

ジアルコキシシランを用いる場合、重合反応時間は、例えば35℃の重合温度の場合で、2時間程度必要であり、コーティング性を考えて大きな分子量を望むなら20時間以上が好ましい。反応時間が長いことに格別の制限はないが、 $\text{H-Si}$  結合の不安定性を考えると50時間以内が好まし

い。ジクロルシランを用いる場合35℃の重合反応温度2~50時間で、平均重合度は式  $\text{HO}-\text{R}_2\text{SiO}-\text{H}$  の  $n$  が1~100である。更に大きい重合度、少なくとも  $n=200$  あるいはそれ以上も可能である。

得られる重合体  $\text{HO}-\text{R}_2\text{SiO}-\text{H}$  も MIBK 溶液などとして保存すれば比較的安定であり、かつコーティングも可能であるが、25℃の温度で保存すると3日後にはゲル化してしまい、又濃度を上げるとやはりゲル化する。

次に、得られた重合体  $\text{HO}-\text{R}_2\text{SiO}-\text{H}$  と塩素化シラン化合物  $(\text{CH}_3)_3-\text{b}-\text{H}_b\text{SiCl}$  との反応は、上記の縮重合反応後、水層を分離し、溶剤層中の水分を除去した後、塩素化シラン化合物を低温下で添加し、ゆっくりと反応させて行なう。この反応の主目的は重合体  $\text{HO}-\text{R}_2\text{SiO}-\text{H}$  の末端  $\text{H}$  を  $(\text{CH}_3)_3-\text{b}-\text{H}_b\text{Si}-$  基で置換することによって不安定な  $\text{Si-H}$  結合を安定にすることである。反応後直ちに、減圧下で生成  $\text{H}_2\text{O}$  及び過剰の塩素化シラン化合物を除去するか、又は不活性ガス例

えば  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  などをバブリングして系外に除く。

こうして得られるシリコン樹脂

$\text{R}^2\text{O}-\text{R}_2\text{SiO}-\text{R}^2$  は、重合度が小さい ( $n=1\sim2$  若しくは3) ときはオイル状であり、重合度が大きい ( $n\geq 3$ ) ときは粉末であるが、いずれも、溶剤を蒸発除去した後も安定であり、水素ガスの発生あるいはゲル化を起こさない。ポリジメチルシロキサン  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$  が重合度を非常に大きくしてもオイル状であることは広く知られているが、本発明に依るシリコン樹脂

$\text{R}^2\text{O}-\text{R}_2\text{SiO}-\text{R}^2$  の場合には重合度(式中の  $n$ ) が3ないし4以上であれば粉末として得られる。この事実特殊な分子間配座に起因すると推定できる。本発明に依る樹脂の場合、粉末状のものも、オイル状のものを150℃以下の温度でゲル化させたものも、更には  $(\text{CH}_3)_3-\text{b}-\text{H}_b\text{SiCl}$  で処理する前の重合体も、いずれもX線回折分析で同じ  $7.2\pm 0.2\text{Å}$  の面間隔を示すことが見いだされた。第1図に示すような水素結合を考慮した

$-\text{H}_2\text{SiO}-$  の結晶構造から計算される理論的

な  $\text{Si-Si}$  間距離は  $6.6\text{Å}$  であり、 $7.2\pm 0.2\text{Å}$  の値に近い。更に、第1図の結晶構造に基づく比直計算は約1.8であり、上記物質をビクノメータで実測したところ1.64の比直を示した。これら及び後記する赤外吸収は本発明によるシリコン樹脂が  $-\text{H}_2\text{SiO}-$  を主骨格とすることを示唆又は支持する。

又、 $-\text{H}_2\text{SiO}-$  中の  $\text{Si-H}$  結合の一部が  $\text{Si-OH}$  結合に変化した場合、その変化の割合は、例えば  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOH}$  をその  $\text{OH}$  基の水素と反応させ、赤外吸収測定を行なうことによって知ることができる。反応後の分子式を

$(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}-\text{H}_2-\text{z}[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}]_z\text{SiOH}(\text{CH}_3)_2$  と表わすと、 $z$  の平均値が1未満の場合、 $-\text{H}_2\text{SiO}-$  中の  $\text{Si-H}$  結合の吸収は約  $2250\text{cm}^{-1}$  に、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}-$  の  $\text{Si-H}$  結合は約  $2140\text{cm}^{-1}$  に、そして、 $-\text{H}_2\text{SiO}-$  中の1個の  $\text{H}$  が  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}$  で置換されたときの残りの  $\text{Si-H}$  結合の吸収は約  $2180\text{cm}^{-1}$  に現われる。これらの吸収係数を一定と仮定すると、これらの吸収が

ら重合度及び  $-H_2SiO-$  中の  $Si-H$  結合の分解の程度を知ることができる。実測した範囲では、 $x$  は  $0 \sim 0.92$  のものが得られ、殆んどの場合  $0.1$  以下であった。

本発明に依る樹脂は酸素中で加熱したときよりも空気中もしくは酸素中で加熱したときの方が重層および体積が大きいという従来のシリコン樹脂あるいは他の有機樹脂には見られない特徴を持っている。酸素中では  $(H_2SiO)_n$  が  $SiO$  に変化し、酸素存在中では  $SiO_2$  に変化したものと考えられ、酸素濃度によっては  $SiO_x$  ( $x$  は  $1$  と  $2$  の間の数) になりうるものと考えられる。

#### (5) 発明の実施例

##### 1) 実施例 1

108g の MIBK を攪拌棒、逆流冷却器、温度計及びローットの付いた 4 つ口フラスコに入れ、フラスコを  $-30^\circ C$  に冷却した。次にジエトキシシラン 12g (0.1 モル) をローットから滴下したあと水 18g (1 モル) をローットから滴下した。水の滴下速度は約 0.2 滴/秒で液温が  $-10^\circ C$  以

中の  $OH$  に帰因すると思われる小さな吸収と  $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$  の大きなブロードな  $Si-O$  の吸収が見られ、この物質が

$H-(CH_3)_2-Si \leftarrow H_2SiO \rightarrow Si(CH_3)_2-H$  で表わされ得ることが分り、又  $n$  の平均値は 5 であった。

次にこの KBr 結晶板を空気中  $450^\circ C$  60 分間熱処理し、赤外吸収を測定したところ  $Si-O$  結合のみが見られ、他の吸収は消えており、 $SiO_2$  化していることが推定された。

##### 2) 実施例 2

メチルイソブチルケトン 150g、ベンゼン 50g からなる有機層と水 20g で界面を形成させた石英製四つ口フラスコに  $N_2$ -ジクロロシラン (10%) 系ガスを  $1\text{ l/min}$  の速度で導入し、48 分間有機層中でバブリングさせた。次に、 $30^\circ C$  4 時間の重合を行なったあと水洗し、50mm Hg の減圧下で 30 分間処理し、水分を除去した。さらに、 $N_2$ -クロロシラン (10%) 系ガスを  $1\text{ l/min}$  の速度で有機層中に導入し、シリル化した。次いで、減圧濃縮し、得られた約 15 cc

上にならぬように行なった。次に  $35^\circ C$  の水浴にフラスコを移した。氷滴が溶け水層、有機層共に少し白濁したが 1 時間以内に透明となった。

$35^\circ C$  に 22 時間保ったあと、溶液を分液ローットに移し、冷水で 3 回洗浄したあと水層を分離し、有機層をナス形フラスコに移し、50mm Hg の減圧下で水を蒸発除去した。液を 3 つ口フラスコに入れ、 $N_2$  ガスをバブリングさせつゝジメチルクロロシラン 5g を加え 10 分間放置した。ついで、ナス型フラスコに液を移し減圧濃縮を行なって比較的粘稠な液体 4.1g を得た。この液体にアセトニトリルを加え、得られた沈殿を乾燥して粉末状重合体を得た。次いでトルエンに溶かし、30 倍量の溶液とした。この樹脂液を KBr 結晶板に、2000 rpm 30 秒の条件で回転塗布し、赤外吸収を測定した結果  $H_2SiO$  中の  $H$  に帰因する  $2250\text{cm}^{-1}$  の大きな吸収と  $H-(CH_3)_2SiO$  中の  $H$  に帰因する  $2140\text{cm}^{-1}$  の小さな吸収が見られた。 $2140\text{cm}^{-1}$  にはほんのわずかの吸収が肩としてみられた。また  $2890\text{cm}^{-1}$  と  $1250\text{cm}^{-1}$  に、 $H-(CH_3)_2SiO$

の溶液にアセトニトリルを添加し、得られた沈殿を少量のベンゼンに溶かした。もう一度アセトニトリルを加えて沈殿を落とし、 $40^\circ C$  で乾燥した。乾燥後粉末 1g をメチルイソブチルケトン 3g に溶解し KBr 結晶板上に 1000 rpm の条件でスピンコートをした。塗布した結晶板を  $100^\circ C$  30 分プレキュアし、さらに酸素中  $350^\circ C$  60 分間のキュア (熱処理) をしたところ、 $Si-O$  結合の吸収のみが赤外吸収によってみられた。又、平均重合度 (前述の式中の  $n$ ) は  $18 \sim 20$  であった。

同様にして但し 2000 rpm の条件でシリコンウエハ上に塗布し硬化したところ、膜厚は  $1.1\text{ }\mu\text{m}$  であった。また、酸素中の代りに酸素中で  $350^\circ C$  60 分間熱処理したときの膜厚は  $0.84\text{ }\mu\text{m}$  であった。

従って、酸素中で熱処理すると  $Si-H$  結合が分解したあと酸素の付加が起き、体積が増加したものと考えられる。

##### 3) 実施例 3

実施例1と同様にして但し重合時間を変化させ、0.67時間、2時間、4時間、8時間、12時間、16時間、32時間の7通りの重合を行なった。得られた重合物の重合度 $n$ 、形状と重合時間の関係を表に示す。実施例1のデータも表に記載する。

表

| 重合時間(h)  | 0.67 | 2   | 4   | 8   | 12  | 16  | 22  | 32  |
|----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $n$ の平均値 | 1.6  | 1.8 | 2.2 | 2.7 | 3.1 | 4.6 | 5.0 | 8.1 |
| 形状       | オイル状 |     |     |     | 粉末状 |     |     |     |

## ニ) 実施例4

実施例1と同様にして、但しMIBKの量を8.4g、ジエトキシシランの量を3.6g(0.3モル)とし、6gの水を添加してから浴温を30℃にして2時間保ち、次に水を約2滴/秒の滴下速度で4.8g添加し、さらに浴温を45℃に上げて4.2時間保った。また、ジメチルクロルシランは2.0g用いた。

得られた重合物の $n$ の平均値は5.8±1.0であ

った。この方法を3回試みたが、そのうち1回は重合中にゲル化した。

## ホ) 実施例5

実施例2と同様にして、但し、 $N_2$ -ジクロルシラン(10%)系混合ガスの導入を120分間行ない、重合温度を40℃、重合時間を20時間とした。

得られた重合物の重合度 $n$ は9.5±2.0であった。

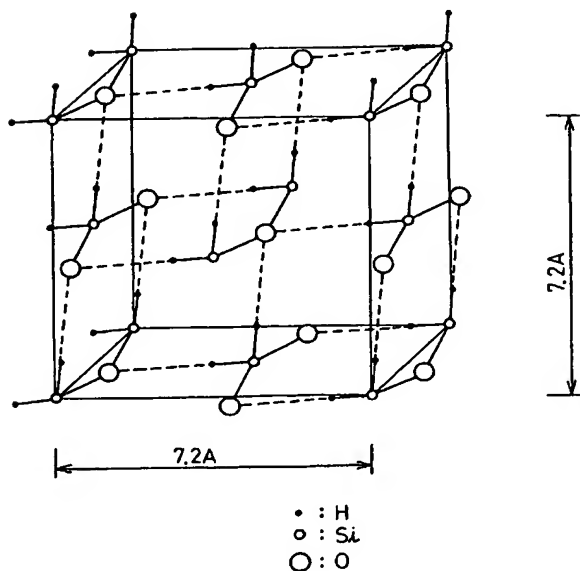
## (6) 発明の効果

以上の説明から明らかなように、本発明に依り、熱分解法で $SiO_x$ 塗膜を形成するに当り、緻密かつより純粋な $SiO_x$ 膜を与えるプレポリマー及びその製造方法が提供される。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は $(-H_2SiO)_n$ の主骨格を有する分子の原子配列モデル図である。

第1図



## 手続補正書(自発)

昭和58年12月21日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第167516号

## 2. 発明の名称

シリコン樹脂及びその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称(522) 富士通株式会社

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青 木 朗

(外3名)

青木 朗  
印

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書第8頁、第3～5行目の「更に……である。」を削除する。

